

INTERLAYER FOR LAMINATED GLASS**Publication number:** JP62003050 (A)**Publication date:** 1987-01-09**Inventor(s):** TAKAHASHI TOSHINOBU; OMOTE SHIGEO**Applicant(s):** YOKOHAMA RUBBER CO LTD**Classification:**

- international: C03C27/12; B32B17/10; B32B27/28; C08L27/06; C03C27/12; B32B17/06; B32B27/28; C08L27/00; (IPC1-7): B32B17/10; B32B27/28; C03C27/12; C08L27/06

- European:

Application number: JP19850138030 19850626**Priority number(s):** JP19850138030 19850626**Abstract of JP 62003050 (A)**

PURPOSE:The titled interlayer, obtained by applying ionizing radiation to a film prepared by molding a composition containing ethylene-vinyl chloride copolymer and subjecting the resultant film to a specific bonding treatment and having improved bonding processability, penetration resistance and heat resistance. **CONSTITUTION:**An interlayer for laminated glass obtained by incorporating 100pts.wt. ethylene-vinyl chloride copolymer having 400-1,100 average polymerization degree and ≤ 10 wt% ethylene content with 5-60pts.wt. plasticizer, e.g. trioctyl phosphate, and 0.5-5pts.wt. crosslinking agent, e.g. divinylbenzene, and, as necessary, an additive, e.g. heat-resistant stabilizer, antioxidant, ultraviolet light absorber, etc., molding the resultant composition, applying ionizing radiation at 2-20Mrad to the resultant film and coating the irradiated film with a film consisting of a vinyl chloride based copolymer having carboxyl groups and/or hydroxyl groups or subjecting the above-mentioned film to plasma treatment or plasma polymerization. Thereby, the aimed interlayer for laminated glass having no mutual autohesion properties of films at ordinary temperature without requiring the application of an antiblocking agent is obtained.

Data supplied from the esp@cenet database --- Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-3050

⑬ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和62年(1987)1月9日
 C 03 C 27/12 A-8017-4G
 C 08 L 27/06
 // B 32 B 17/10 6122-4F
 27/28 7112-4F 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 合わせガラス用中間膜

⑯ 特 願 昭60-138030

⑰ 出 願 昭60(1985)6月26日

⑱ 発 明 者 高 橋 敏 信 神奈川県愛甲郡清川村煤ヶ谷1104-24
 ⑲ 発 明 者 表 重 夫 平塚市南原1-5-25
 ⑳ 出 願 人 横浜ゴム株式会社 東京都港区新橋5丁目36番11号
 ㉑ 代 理 人 弁理士 伊東 辰雄 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

合わせガラス用中間膜

2. 特許請求の範囲

1. 平均重合度が 400～1,100、エチレン含有量が10重量%以下のエチレン・塩化ビニル共重合体 100重量部、可塑剤 5～60重量部を含有する組成物をフィルムとし、該フィルムに下記のいずれかの接着処理

a) カルボキシ基および／または水酸基を有する塩化ビニル系共重合体からなる膜を被覆、

b) プラズマ処理またはプラズマ重合、を施す前または後に、電離性放射線を照射することを特徴とする合わせガラス用中間膜。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は合わせガラス用中間膜に関し、詳しくは特定の平均重合度およびエチレン含有率を有するエチレン・塩化ビニル共重合体と可塑剤とを特定割合で含有した組成物をフィルムとなし、この

フィルムに、a) カルボキシ基および／または水酸基を有する塩化ビニル系共重合体からなる膜を被覆、b) プラズマ処理またはプラズマ重合のいずれかの接着処理を施す前または後に、電離性放射線を照射することにより得られる接着加工性に優れるのみならず、耐衝撃性、耐熱性等に優れた合わせガラス用中間膜に関する。

〔従来の技術の説明〕

合わせガラス用中間膜を 2枚のガラス板の間に挟み、加熱、加圧して得られる合わせガラスは、今日では、自動車、航空機、高層ビル等の窓ガラスに広く利用されている。

従来、この合わせガラス用中間膜としては、一般にポリビニルブチラール膜が使用されている。この樹脂膜は、実際の使用に際しては、例えばジブチルセバケート(DBS)等の高沸点可塑剤を、ポリビニルブチラール 100重量部に対して約30重量部加えることにより中間膜としている。しかしながら、この可塑化ポリビニルブチラール膜は、常温下での膜表面の粘着性が強い、製造した

中間膜を巻き取るに際し、膜表面に重碳酸ソーダ等の粉末からなる粘着防止剤を散布して、この粘着性を防いでいる。このため合わせガラス製造作業の際には、水洗によりこの粉末を除き、更に乾燥処理するという複雑な工程を含んでおり、作業工程上に大きな難点を有している。また、粘着性があるとガラスを合わせる際に位置決めが困難であるとか、ガラスとガラスの間に空気が残り、品質上問題が起りやすかった。

そこで、これらの難点を解消するため、製膜した場合、常温では全く自着性を示さず、従って、従来可塑化ポリビニルブチラル膜に使用されていた粘着防止剤の散布を必要とせず、合わせガラスを作製する際も、膜の水洗、乾燥処理も必要としない接着加工性に優れたかつ、耐貫通性を始め、他の諸特性に優れた合わせガラス中間膜の開発が望まれていた。

〔発明の目的〕

本発明は、合わせガラス製造時の複雑な接着加工作業性を改善すると共に、耐貫通性、耐熱性等

の諸特性を向上させた合わせガラス用中間膜を提供することを目的とし、特に自動車用フロントガラスに利用される。

〔発明の構成および作用〕

本発明の目的は以下に示す合わせガラス用中間膜によって達成される。

すなわち本発明は、平均重合度が400～1,100、エチレン含有量が10重量%以下のエチレン・塩化ビニル共重合体100重量部、可塑剤5～60重量部を含有する組成物をフィルムとし、該フィルムに下記のいずれかの接着処理

a) カルボキシル基および／または水酸基を有する塩化ビニル系共重合体からなる膜を被覆、

b) プラズマ処理またはプラズマ重合、を施す前または後に、電離性放射線を照射することを持徴とする合わせガラス用中間膜。

従来よりポリ塩化ビニルは、安価であることから広く使用されている。しかしながら、一般に使用されているポリ塩化ビニルは、平均重合度が約1,000であり、可塑剤を加えて可塑化しても、フ

ィルム製造後、ガラスと加熱圧着する際の温度が、例えば170℃前後を必要とし、その際にポリ塩化ビニルの熱分解により茶色に変色をはじめ好ましくない。

そこで、本発明では、変色を生じさせない程度の低い加工温度でフィルムとガラスを圧着させることのできる素材としてエチレン・塩化ビニル共重合体を用いるものである。

すなわち、本発明で用いられる可塑剤で可塑化したエチレン・塩化ビニル共重合体は、同様に可塑剤で可塑化した同じ重合度のポリ塩化ビニルと比較して加熱時の流動性が高く、従って、より低温で加工することができる。

本発明で用いられるエチレン・塩化ビニル共重合体の平均重合度は400～1,100が望ましい。平均重合度が1,100より高いと、フィルムとガラスの圧着の際、すなわち合わせガラス製造時に高温を必要とするため望ましくなく、また平均重合度が400より低いとフィルム強度が低下し、合わせガラスとしての好適な性能が得られない。

本発明におけるエチレン・塩化ビニル共重合体のエチレン含有量については、エチレン量が多ければ多くなるほど熱時の流動性が高くなり、それだけ合わせガラス製造時の加工温度を低くすることができる。しかしながら、エチレン量をあまり多くすると透明性が低下するので、エチレン含有量は10重量%以下とすることが合わせガラスとしての使用に適している。

従って、本発明においては、平均重合度400～1,100、かつエチレン含有量が10重量%以下のエチレン・塩化ビニル共重合体を用いる。

本発明に用いられる可塑剤としては、透明性、相溶性等の点で問題なければ一般の可塑剤を使用することができ、特に限定されるものではない。可塑剤の配合量は、電離性放射線を照射することによって、耐貫通性が向上することから広い範囲の値が採れ、具体的にはエチレン・塩化ビニル共重合体100重量部に対し、5～60重量部が適している。

また本発明には、前述したエチレン・塩化ビニ

ル共重合体、可塑剤以外に各種添加剤を加えることができる。例えば、耐熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、増粘剤等である。さらに本発明においては、電離性放射線、特に電子線を照射する場合に、電子線の架橋をより効果的に行わせるために、少なくとも2個のビニル基、(メタ)アクリロイル基を有する化合物を架橋剤として少量添加することもある。これらの架橋剤としては、例えばジビニルベンゼン、トリアリルイソシアヌレート、エチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等であり、エチレン・塩化ビニル共重合体100重量部に対し、0.5～5.0重量部が好ましく使用される。

これらエチレン・塩化ビニル共重合体、可塑剤等からなる組成物は、加熱ロール、加圧ニーダーあるいは押し出し機等で混練した後、加熱プレスあるいはTダイ等でフィルム化することができる。

このようにして得られたフィルムは、そのままガラスと加熱圧着してもガラスとの接着性は本質的に悪く、衝撃を加えると簡単に剥離してしまい、

する膜を形成させるか、あるいは溶解液を離型紙またはポリエステルフィルム等の離型性のある紙、フィルム上にコートした後、乾燥させて得られた膜を合わせガラス用フィルムの表面に圧着させて被覆することも可能である。ここにおいて、カルボキシル基を含有する塩化ビニル系共重合体としてゼオン400×110A、水酸基を有する塩化ビニル系共重合体としてゼオンKP-2等が例示され、また溶剤としてはテトラヒドロフラン等が用いられる。

(接着処理2)

上記した組成物からなるフィルムの表面をプラズマ処理またはプラズマ重合する方法。

プラズマ処理やプラズマ重合は、接着しにくいポリエチレン等のフィルムの表面を活性化させたり、あるいは接着性モノマーを表面上に重合させたりすることにより、接着させやすい表面に変えることは、既に知られている。しかしながら、本発明においては、エチレン・塩化ビニル共重合体を主成分とする組成物からなるフィルムの表面を

合わせガラスとしての性能は持ち合わせていない。

従って、ガラスとの接着向上のために種々検討した結果、下記に示す2つの接着処理のいずれかを行い、かつその接着処理の前または後に電離性放射線を照射することによって、ガラスとの良好な接着性を示し、かつフィルム同士の自着性もなく、更に合わせガラスとしての良好な性能、すなわち高い耐貫通性、耐熱性、透明性等を示すことを見出した。

本発明において用いられる接着処理としては、次に示すいずれかが選択される。

(接着処理1)

上記した組成物からなるフィルムに、カルボキシル基および/または水酸基を有する塩化ビニル系共重合体からなる膜を被覆する方法。

すなわち、カルボキシル基および/または水酸基を有する塩化ビニル系共重合体を有機溶剤に溶解させ、その溶解液を合わせガラス用フィルム表面に塗布または浸漬付着して乾燥させ、フィルム表面にカルボキシル基および/または水酸基を有

プラズマ処理、プラズマ重合することにより、ガラスとの接着性を増し、合わせガラスとして良好な性能を見出すことができた。この方法においては、種々条件を検討した結果、プラズマ発生時の導入ガスは、空気、アルゴンガスが最良であった。窒素ガスは合わせガラスの耐貫通試験時のガラス飛散量が、空気、アルゴンガスより若干多かったが、貫通はしなかった。

本発明においては、この接着処理の前または後に電離性放射線を照射を行なうことによって耐貫通性、耐熱性を著しく向上させることができる。すなわち、電離性放射線の照射により、エチレン・塩化ビニル共重合体のエチレン部が架橋し、三次元構造をとることにより、中間膜強度を向上させることができ、その結果として耐熱性、耐貫通性を向上させることができる。ここでいう耐熱性とは、耐貫通性試験の雰囲気温度を示す。すなわちJISで規定されている温度は20℃であるが、夏期には40℃にも上昇し、合わせガラスの温度も上昇するわけであるが、温度が高くなりすぎると

フィルムの強度が低下し、耐貫通性試験で不合格となってしまう。従って、電離性放射線を照射することによってフィルムの強度を増加させ、ある程度温度が高くなっても耐貫通性試験に合格することが望ましいのである。また、通常、耐貫通性試験では鋼球を落下させる高さは 4.0m であるが、この場合の衝撃は自動車を 40km/時で運転していた時に激突した場合に、運転手の頭がフロントガラスにぶつかる衝撃の程度と同じであり、更に自動車のスピードを上げて耐貫通しにくい、すなわち 4.0m よりも高いところから落下させても貫通しにくいものが望まれていた。

このように本発明は、合わせガラス用中間膜に要求されている課題を電離性放射線を組成物に照射することにより解決するものである。

本発明に用いられる電離性放射線としては、電子線、 γ 線、X線等が挙げられるが、工業的に広く利用されている電子線が好ましく用いられる。

本発明において、電離性放射線、特に電子線の照射線量は 2~20Mrad. の範囲が好ましく用いら

れ、照射線量が 2Mrad. よりも小さいと電子線照射による効果は比較的少なく、20Mrad. より大きいと、エチレン部分の架橋度が高くなり、照射後のフィルムをガラスの間に挟んで加熱圧着する際の流動性が乏しくなり、密着しにくくなる。例えば電子線照射線量を 5Mrad.、10Mrad. 照射すると、耐貫通性試験における合わせガラスの温度が未照射の場合に 30℃であったものが、40℃に上昇させることができる。また、合わせガラスの温度を 20℃に固定して落下高さを高くすると、未照射の場合 4.5m であったものを最大 6.0m まで向上させることができる。電子線はフィルムの片側から照射することもできるし、加速電圧が低く、透過能力が小さい場合には、両側から照射することも可能である。

〔実施例の説明〕

以下、本発明を実施例、比較例、従来例に基づいて具体的に説明する。なお、各表中の配合数値はすべて重量部である。

実施例 1~4 および比較例 1~4

第 1 表に示す配合にてブレンドし、それぞれ押し出し機で厚さ 0.78 mm のシート状に押し出してフィルムを得た。これらのフィルムに下記に示す A~D の方法により接着処理を施した。また、この接着処理の前または後に所望により電子線照射を行なった。

次に、これらのフィルムのフィルム同士の自着性を調べるために下記の測定法によりフィルム同士の密着力を測定し、結果を第 1 表に示した。さらに、合わせガラスの性能を調べるために JIS-R-3212「自動車安全ガラスの試験方法」に準拠した下記の方法により、耐熱性、耐貫通落下高さ、可視光線透過率の測定を行なった。それぞれの結果を第 1 表に示した。

（接着処理法）

A：セオン 400×110A（カルボキシル基含有塩化ビニル共重合体）をテトラヒドロフラン（THF）に溶解させて得られた液にフィルムを浸漬させた後、自然乾燥させた。

B：島津製作所製プラズマ重合装置（商品名：LCVD-20-400ILIG）を用いて、圧力 0.065 Torr、放電パワー 230V×0.4A、流入ガスとしてアルゴンを 40cc/min. の流量で注入しながら 1 分間プラズマ処理を行なった。

C：島津製作所製プラズマ重合装置（商品名：LCVD-20-400ILIG）を用いて、圧力 0.065 Torr、放電パワー 230V×0.4A、流入ガスとして乾燥空気を 40cc/min. の流量で注入しながら 1 分間プラズマ処理を行なった。

（フィルム同士の密着力測定法）

2 枚のフィルムを合わせて水平に置き、40℃の雰囲気中で 0.5kg/cm² の荷重を 1 時間かけ、その後 20℃にて 25mm で T 型剥離試験を行なう。

さらに、この膜を 30.5cm×30.5cm の厚さ 2.8mm の 2 枚のガラスの間に挟み、130℃の加熱プレスで 10 分間放置し、そのまま 15kg/cm² の圧力で 10 分間圧着し、その後すぐに室温 20℃の空気に曝して厚さが 6.36 mm（中間膜の厚さが 0.76 mm）の透明な合わせガラスを得た。

(耐熱性)

加温した合わせガラスを水平に設置し、2.28 kgの表面の滑らかな鋼球を4.0mmの高さから落下させ、加温の程度を20℃、30℃、40℃、50℃と上げていき、貫通しない上限温度を調べた。

(耐貫通落下高さ)

20℃に保持した合わせガラスを水平に設置し、2.28 kgの表面がなめらかな鋼球を4.0mm、4.5mm、5.0mm、5.5mm、6.0mm、6.5mmと落下高さを上げていき、貫通しない上限の高さを調べた。

(可視光線透過率)

分光光度計(日立製作所社製)で400nmから750nmまでの透過率(%)を測定した。

第1表

配合	実施例・比較例	比較例	実施例	比較例	実施例	比較例	実施例	比較例	実施例	比較例	実施例	比較例
エチレン・塩化ビニル共重合体-1	*1	100										
エチレン・塩化ビニル共重合体-2	*2		100									
エチレン・塩化ビニル共重合体-3	*3			100								
可塑剤	*4	5	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10
安定剤-1	*5	1.5	1.5									
安定剤-2	*6	0.5	0.5									
着色処理と電子線照射の順序	*7	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
膜同士の密着力	*8	A	A	B	B	B	B	B	B	B	B	B
電子線照射回数(Mrad.)	*9	5	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10
膜同士の密着力(kg/25mm)		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
可視光線透過率(%)		87	87	87	87	87	87	87	87	87	87	87
耐熱性(℃)		40	30	40	30	40	30	40	30	40	30	40
耐貫通落下高さ(mm)		5.0	4.5	6.0	4.5	6.0	4.5	6.0	4.5	6.0	4.5	6.0

*1: 平均重合度 430、エチレン含有量 1重置%、*2: 平均重合度 500、エチレン含有量 4重置%、*3: 平均重合度 1050、エチレン含有量 8重置%、*4: トリオクシカルボキシフェート、*5: ジブチルセバケート、*6: シブチルセバケート、*7: A: 着色処理が先、B: 電子線照射が先、*8: 電子線照射が先、*9: ダイナミトロシロキサン樹脂が先、1.0MeV、10mAでの照射回数。

第1表の結果から明らかなように、平均重合度が430～1,050、エチレン含有量が1～8重置%のエチレン・塩化ビニル共重合体を用い、可塑剤が5～60重量部までの範囲で調整したフィルムを用い、前記した接着処理および電子線照射を施した実施例1～4のフィルムは、フィルム同士では自着性を示さず、かつそれらを2枚のガラスに挟み合わせガラスとした場合に、良好な特性、すなわち透明性、耐熱性に優れ、また耐貫通落下高さも高い値を示した。

これに対して電子線照射を行わない比較例1～4においては、耐熱性に劣り、また耐貫通落下高さも低い値を示す。

従来例1

一般に自動車用フロントガラスに使用されている可塑化ポリビニルブチラールを評価するために、市販されているポリビニルブチラールとジブチルセバケートおよび紫外線吸収剤を用いて第2表に示す割合に従って配合し、押し出し機で中間膜を得た。実施例1と同様に膜同士の密着力および合

わせガラスを作成した後の耐貫通性試験、可視光線透過率を測定し結果を第2表に示した。

第2表

従来例1	配合
ポリビニルブチラール	100
ジブチルセバケート	30
紫外線吸収剤	0.5
(特性)	
膜同士の密着力(kg/25mm幅)	5.2
耐貫通性試験	A
可視光線透過率(%)	86

この従来例1では、膜同士の密着力は5.2kg/25mmの剥離力を示し、膜同士を密着させないためには、粘着防止剤を散布する等の処理が必要であった。

(発明の効果)

以上説明したごとく、特定範囲の平均重合度お

よびエチレン含有量を有するエチレン・塩化ビニル共重合体と可塑剤を特定範囲で含有する組成物をフィルムとした後、接着処理としてカルボキシル基および／または水酸基を有する塩化ビニル系共重合体からなる膜で被覆したり、プラズマ処理またはプラズマ重合し、さらにこの接着処理の前または後に電離性放射線を照射することによって得られる本発明の合わせガラス用中間膜は、製膜した場合に常温においては膜同士は自着性を示さないで、従来、可塑化ポリビニルブチラール膜に使用されていた粘着防止剤の散布を必要とせず、従って膜の水洗および乾燥処理を必要としないので中間膜と合わせガラスとの接着加工性に優れる。また、本発明の中間膜を用いて合わせガラスとした時に、電子線未照射のものと比べて、耐熱性、耐貫通落下高さに優れることから、自動車用のフロントガラス、高層ビル等の窓ガラス用の中間膜として好適に利用される。